

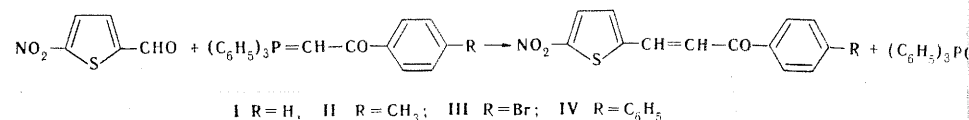
УДК 547.732.733'52.59.241

В. Н. Листван

5-НИТРО-2-ТИОФЕНАЛЬДЕГИД КАК РЕАКТИВ НА ФОСФОРАНЫ. СИНТЕЗ НИТРОТИОФЕНОВЫХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНА

5-Нитро-2-тиофенальдегид обладает высокой реакционной способностью по отношению к фосфоранам, с которыми количественно образует 1-арил-3-(5-нитро-2-тиенил)пропены. Реакция может быть использована для качественного обнаружения фосфоранов. Табл. 1, библиогр. 13.

В 1961 г. К. К. Вентер, С. А. Гиллер и сотр.¹ применили реакцию Виттига для синтеза α,β -непредельных и полиеновых соединений в ряду 5-нитрофурана с использованием ацетил- и этоксикарбонилметилентрифенилфосфоранов и 5-нитрофурановых альдегидов. Мы испытали действие 5-нитро-2-тиофенальдегида на некоторые α -кетопосфораны. Известно², что реакция Виттига проводится, как правило, при продолжительном нагревании. 5-Нитро-2-тиофенальдегид оказался настолько реакционноспособным, что уже через несколько минут при комнатной температуре из его смеси с фосфоранами в спирте или бензоле кристаллизуются с количественными выходами ярко-желтые 5-нитро-2-тиофеновые аналоги халкона (I—IV)



Конденсацией 5-нитро-2-тиофенальдегида с ацетофенонами получены³ халконы со значительно более низкими выходами. При наличии фосфоранов найденный метод прост в исполнении и имеет ряд очевидных преимуществ для синтеза некоторых производных 5-нитро-2-тиофена.

Известно, что реакция Виттига со стабильными фосфоранами приводит, как правило, к *транс*-алкенам². По-видимому, полученные продукты I—IV также имеют *транс*-строение, так как в их ИК спектрах содержатся полосы в области 980—985 см⁻¹ (неплоские колебания связей С—Н *транс*-дизамещенных сопряженных этиленов⁴). В ИК спектрах веществ I—IV содержатся также характерные полосы групп С=О (1663—

1667 см⁻¹) и С=С сопряженных связей (1604—1607 см⁻¹). Интенсивность $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ больше интенсивности $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}/\nu_{\text{C}=\text{C}}=0,8-0,9$), что указывает на цисоидное расположение этих групп друг относительно друга⁵⁻⁸ и было использовано для установления конформаций α,β -непредельных кетонов⁹⁻¹². Для доказательства принадлежности соединений к *s*-*цис*-или *s*-*транс*-ряду используют также разницу между $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ и $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ($\Delta\nu$)^{9, 12}, которая для некоторых *s*-*цис*-производных составляет 51—70 см⁻¹¹². В нашем случае $\Delta\nu$ колеблется в пределах 57—63 см⁻¹ и, таким образом, по этому критерию их также следует отнести к *s*-*цис*-ряду.

Обращают внимание самые интенсивные полосы в области 1342—1348 см⁻¹. Они соответствуют симметричным колебаниям NO₂ группы⁵, в частности, связанной с фурановым циклом¹³. Однако есть указания¹⁰, что ν_{NO_2} могут совпадать с частотами тиофенового цикла, чем, возможно, и объясняется их высокая интенсивность. Необходимо отметить совпадение ИК спектра соединения I с опубликованным¹⁰.

Реакция фосфоранов с 5-нитро-2-тиофенальдегидом идет с окрашиванием раствора и образованием желтых осадков, поэтому ее можно рекомендовать для качественного обнаружения фосфоранов, а возможно, и их количественного определения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры веществ снимают в таблетках с KBr на спектрофотометре UR-10.

1-Арил-3-(5-нитро-2-тиенил)пропены I—IV. Растворяют эквимолекулярные количества (5 ммол) фосфорана и 5-нитро-2-тиофенальдегида в минимальном объеме бензола и растворы смешивают. Смесь сразу же окрашивается в желтый цвет, и через несколько минут кристаллизуются халконы I—IV. Основные количества веществ осаждаются в течение 30 мин. Через 3 часа осадок фильтруют, промывают бензолом. В бензольном растворе остается незначительное количество халкона. Его можно дополнительно выделить, упарив бензол и обработав твердый остаток, состоящий главным образом из трифенилфосфиноксида, спиртом. При этом трифенилфосфиноксид переходит в раствор, а вещества I—IV остаются в осадке. Их перекристаллизовывают из бензола. Данные соединений I—IV указаны в таблице.

Образующийся в реакции трифенилфосфиноксид осаждают из спиртового раствора водой и кристаллизуют из лигроина. Выходы 80—90%. Т. пл. 158°.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Вентер, С. А. Гиллер, В. Ф. Кучеров, В. В. Цируле, А. М. Карклина, ДАН, 1961, 31, 1073.
2. А. Джонсон, Химия илидов, Мир, М., 1969.
3. С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин, ЖОХ, 1962, 32, 2324.
4. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, Мир, М., 1965, 29.
5. Л. Беллами, Новые данные по ИК спектрам сложных молекул, Мир, М., 1971.
6. R. Mescke, K. Noack, Chem. Ber., 1960, 93, 210.
7. K. Noack, R. N. Jones, Canad. J. Chem., 1961, 39, 2201.
8. R. L. Erskine, E. S. Waight, J. Chem. Soc., 1960, 3425.
9. F. N. Cottee, B. P. Straugham, C. J. Timmons, W. F. Forbes, R. Shilton, J. Chem. Soc., 1967, 1146.
10. С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, Ю. С. Розум, В. Ф. Лаврушин, ХГС, 1967, 452.
11. В. Д. Орлов, С. В. Цукерман, В. Ф. Лаврушин, Вопросы стереохимии, Межвед. респ. сб., 1971, вып. 1, 89.
12. В. И. Савин, Ю. П. Китаев, ЖОХ, 1973, 9, 1101.
13. Я. А. Эйдус, К. К. Вентер, И. В. Зуйка, ХГС, 1967, 402.

Житомирский педагогический институт

Поступило 14 I 1974

1-Арил-3-(5-нитро-2-тиенил)пропены I—IV

Соединение	R	Т. пл., °C	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹			
				N	S	N	S	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	ν_{NO_2}	$\nu_{\text{C}=\text{H}}$
I	H	180—181*	C ₁₃ H ₉ NO ₃ S	5,2	—	5,4	—	1665	1607	1342	980
II	Me	189—190	C ₁₄ H ₁₁ NO ₃ S	5,2	11,4	5,1	11,7	1666	1606	1344	980
III	Br	227—228	C ₁₃ H ₈ BrNO ₃ S	4,2	9,3	4,1	9,5	1667	1604	1348	985
IV	Ph	236—237	C ₁₉ H ₁₃ NO ₃ S	4,1	9,2	4,2	9,6	1663	1606	1342	982

* По данным³, т. пл. 181°.